DAS

ACETOPHENONACETON

UND

SEINE DERIVATE.

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE.

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT VON

CARL PAAL

AUS SALZBURG.

WÜRZBURG.

DRUCK DER STAHEL'SCHEN BUCHDRUCKEREI

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0139

Nachstehende Untersuchung wurde im Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin begonnen und im hiesigen Universitätslaboratorium vollendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. *C. Liebermann* und Herrn Professor Dr. *E. Fischer*, für den werthvollen Rath, den mir Dieselben stets in so liebenswürdiger Weise zu Theil werden liessen, meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszudrücken.

Für die in grosser Zahl bekannten Säureäther ist im Allgemeinen neutrale Reaktion ein charakteristisches Merkmal. Bei den Aethern der Acetessigsäure, der Malonsäure und der in neuester Zeit von *A. Baeyer*[1]) dargestellten Benzoylessigsäure findet indessen eine Ausnahme statt. Diese Säureäther sind in Alkalien löslich und liefern salzartige Metallverbindungen, besitzen also einen säureähnlichen Charakter. Im Molekül der eben erwähnten Säureäther bezw. Säuren ist eine mit zwei Carbonylen verbundene Methylengruppe enthalten, wodurch der im Methylen direkt an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff die Eigenschaft erlangt, durch Metalle vertretbar zu sein.[2]) Durch Wechselzersetzung der metallsubstituirten Säureäther mit organischen Halogenverbindungen gelingt es an Stelle des Metalls den an das Halogen gebundenen Rest in die Aether einzuführen. Diese Reaktion hat zu vielen interessanten Synthesen geführt, besonders die Kenntniss der Ketone, Ketonsäuren, Fettsäuren, Oxyfettsäuren u. s. w. ist dadurch ausserordentlich erweitert und gefördert worden.

Einen ähnlichen Einfluss übt auch die Nitrogruppe auf an Kohlenstoff geketteten Wasserstoff in den Nitroäthanen aus, welche ebenfalls bei der Einwirkung von Kalium und Natrium die entsprechenden Metallverbindungen liefern. Ebenso spielen auch Körper, in denen die Imidgruppe NH mit zwei Carbonylen

---

[1]) Ber. chem. Ges. XV. 1553.

[2]) Diese Atomgruppirung findet sich auch in der von *Gabriel* und *Michael* aus Phtalylessigsäure dargestellten Benzoylessig-O-carbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} CO\,CH_2\,CO_2H, \\ CO_2H \end{matrix}$, deren Aether indessen nicht bekannt sind. Ber. chem. Ges. X. 1553.

verbunden ist, die Rolle von Säuren, wie z. B. Harnsäure, Xanthin, Theobromin, Oxalylharnstoff, Succinimid u. s. w.

In neuester Zeit sind einige Doppelketone bekannt geworden, in denen ebenfalls eine Methylengruppe mit zwei Carbonylen verkettet ist, im Gegensatz zum Benzil, *E. Fischer*'s[1]) Furil, Benzfuril u. s. w., deren Carbonyle benachbart stehen.

Die neuen Diketone verhalten sich wie der Acetessigsäther bezüglich ihrer Substitutionsfähigkeit und verdienen daher grosses Interesse. Das Ausgangsmaterial zu ihrer Darstellung bilden die Natriumverbindungen des Acet- und Benzoylessigäthers.

Der erste Repräsentant dieser neuen Körperklasse ist das von *E. Fischer* und *H. Kuzel*[2]) dargestellte Orthonitrocinnamylaceton

$$C_6H_4\begin{cases}CH = CH - CO - CH_2 - CO - CH_3\\NO_2\end{cases}$$

welches aus Natracetessigäther und Zimmtsäurechlorid und Verseifung des gebildeten Substitutionsproduktes entsteht.

In ähnlicher Weise erhielten *E. Fischer* und *H. Kuzel*[3]) das Benzoylaceton oder Benzoylacetylmethan,

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - CO - CH_3$$

aus Natriumacetessigäther und Benzoylchlorid.

Aus Benzoylacetessigäther bildet sich auf analoge Weise das von *A. Baeyer* und *W. H. Perkin*[4]) näher untersuchte Benzoylacetophenon oder Dibenzoylmethan

$$\begin{matrix}C_6H_5 - CO\\C_6H_5 - CO\end{matrix}\!\!>\!CH_2.$$

Die genannten Forscher erhielten durch Einwirkung von Natrium und Benzoylchlorid auf das Doppelketon ein neues Triketon, das Tribenzoylmethan

$$\begin{matrix}C_6H_5 - CO\\C_6H_5 - CO\end{matrix}\!\!>\!CH - CO - C_6H_5,$$

welches ebenfalls in Alkali löslich ist.

---

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 211 pag. 214.
[2]) Ber. chem. Ges. XVI. 33, 163.
[3]) Ber. chem. Ges. XVI. 2239.
[4]) Ber. chem. Ges. XVI. 2128.

Es geht daraus hervor, dass in den neuen Diketonen ebenso. wie im Acet- und Benzoylessigäther und auch im Malonsäureäther beide Wasserstoffatome des Methylens successive substituirt werden können.

Die eben angeführten Doppelketone zeigen die Eigenschaft in ätzenden Alkalien löslich zu sein, werden aber durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung gefällt und verhalten sich demnach ähnlich wie die Lactone.

Es schien mir von Interesse, ein Diketon, in welchem die beiden Carbonyle durch eine Aethylengruppe — CH_2 — CH_2 — mit einander verkettet sind, darzustellen und zu untersuchen, ob ein solcher Körper ebenfalls die Eigenschaft besitze, in freiem Alkali löslich zu sein, also ein oder mehrere Wasserstoffatome des Aethylens gegen Metall auszutauschen. Die Annahme einer Substitutionsfähigkeit des Wasserstoffs in der Gruppe

$$— CO — CH_2 — CH_2 — CO —$$

besitzt allerdings von vorne herein keine grosse Wahrscheinlichkeit, da im Bernsteinsäureäther, in dem sich diese Atomgruppirung findet, Natrium nicht direkt substituirt werden kann. Auch in der von *Burcker*[1]) und von *v. Pechmann*[2]) dargestellten Benzoylpropionsäure $C_6H_5 — CO — CH_2 — CH_2 — CO\,OH$ ist dieser Atomcomplex enthalten. Die Säure konnte aber in dieser Hinsicht noch nicht geprüft werden, da die Aether derselben bis jetzt nicht dargestellt sind.

Ein Doppelketon mit der Gruppe — CO — CH_2 — CH_2 — CO — konnte nun durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriumacetessigäther, Verseifung und Kohlensäureabspaltung des entstandenen Substitutionsproduktes erhalten werden.

$$CH_3 — CO — \underset{\displaystyle CO_2 — C_2H_5}{\overset{|}{CH}}\,Na + C_6H_5 — CO — CH_2\,Br = Na\,Br +$$

$$+ CH_3\,CO — \underset{\displaystyle CO_2 — C_2H_5}{\overset{|}{CH}} — CH_2 — CO — C_6H_5 + H_2O =$$

$$= CH_3 — CO — CH_2 — CH_2 — CO — C_6H_5 + CO_2 + C_2H_5\,OH.$$

---

1) Ber. chem. Ges. XIV. 365.

2) Ber. chem. Ges. XV. 889.

A. Baeyer und *W. H. Perkin* sowie *E. Fischer* und *H. Kuzel* wandten mit Erfolg zur Darstellung der neuen Doppelketone längeres Kochen des substituirten Aethers mit Wasser oder verdünnten Säuren an. Bei Anwendung dieses Verfahrens gelang es mir nicht, den gesuchten Körper darzustellen und ich schlug daher einen anderen Weg ein.

Vor einiger Zeit hat *Ceresole*[1]) gezeigt, dass durch Behandlung des Acetessigäthers resp. seiner Substitutionsprodukte mit verdünntem Alkali in der Kälte die freien Säuren erhalten werden. Diese Acetessigsäuren sind mehr oder weniger unbeständige Körper, die beim Erwärmen in Keton und Kohlensäure zerfallen. Indem ich diese Methode anwandte, kam ich mit leichter Mühe zum Ziele. Die Verseifung und Kohlensäureabspaltung geht in folgender Weise vor sich:

$$CH_3 - CO - \underset{\displaystyle CO_2 - C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_2 - CO - C_6H_5 + KHO = C_2H_5OH +$$

$$+ CH_3CO - \underset{\displaystyle CO_2K}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_2 - CO - C_6H_5$$

$$CH_3 - CO - \underset{\displaystyle CO_2H}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_2 - CO - C_6H_5$$

$$= CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CO - C_6H_5 + CO_2.$$

Acetophenonacetessigsäureäthyläther.

$$CH_3 - CO - \underset{\displaystyle CO_2 - C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_2 - CO - C_6H_5.$$

Bringt man berechnete Mengen von Natracetessigäther in Alkohol gelöst mit Bromacetophenon zusammen, so findet sogleich unter Erwärmung und Abscheidung von Bromnatrium die Umsetzung statt. Die Reaktion ist in wenigen Minuten vollendet. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich ein schweres Oel ab. Es wird in Aether aufgenommen und die Lösung verdunstet. Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man ein schweres,

[1]) Ber. chem. Ges. XV. 1326. 1871.

schwach rothbraun gefärbtes, in Wasser unlösliches Oel. Mit Wasserdämpfen ist es nur in geringem Grade flüchtig. Beim Destilliren, auch bei vermindertem Druck, zersetzt es sich. Die Substanz ist mit Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol in allen Verhältnissen mischbar. Wie die Analyse des in vacuo über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab, ist derselbe fast vollkommen rein; mithin ist auch die Umsetzung zwischen Natriumacetessigäther und Bromacetophenon quantitativ vor sich gegangen.

0·2361 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung
0·5872 gr. CO_2
und 0·126 gr. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_4$:
C	67·83 %	67·74 %
H	5·93 „	6·45 „ .

Acetophenonacetessigsäure.

$$CH_3 - CO - \underset{\displaystyle CO_2H}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CO - C_6H_5.$$

Behufs Darstellung dieser Säure aus ihrem Aether wird derselbe mit etwas mehr als der berechneten Menge zweiprocentiger, wässeriger Kalilösung unter häufigem Umschütteln einige Stunden in der Kälte stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist, bis auf eine sehr geringe Menge eines krystallinisch erstarrenden Oeles, Alles gelöst. Man filtrirt in stark verdünnte Schwefelsäure, wobei sich die Flüssigkeit zuerst milchig trübt. In kurzer Zeit wird die ölig ausgeschiedene Säure krystallinisch. Durch Extraction mit Aether und Verdunsten desselben erhält man eine von einem eigenthümlich riechenden Oel durchtränkte Masse, welche aus kleinen, zu Drusen vereinigten Kryställchen besteht. Durch schnelles Waschen mit Aether befreit man die Substanz von anhängendem Oel. Sie ist in diesem Zustande rein weiss, bald tritt aber wieder Gelbfärbung und der Geruch des schon erwähnten Oeles auf. Die freie Säure löst sich mit gelber Farbe in Alkali, beim Erwärmen trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines Oeles. Aus einer kalten, alkalischen Lösung wird die

Säure durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt unscharf bei 130—140°. Beim Erwärmen spaltet sie Kohlensäure ab und verwandelt sich in einen öligen Körper. In Folge ihrer leichten Zersetzlichkeit habe ich die Säure nicht in analysenreinem Zustande erhalten können, doch geht aus ihrer Entstehung und nachfolgend zu beschreibenden Spaltung unzweifelhaft hervor, dass die neue Verbindung wirklich Acetophenonacetessigsäure ist. Durch Umkrystallisiren aus Aether auch in der Kälte lässt sie sich nicht reinigen, da nach zweimaligem Auflösen in Aether und Verdunsten desselben nur das schon mehrmals erwähnte Oel zurückbleibt.

Es lag der Gedanke nahe, dieses Oel, welches mit so grosser Leichtigkeit schon bei niederer Temperatur sich aus der Säure bildet, möchte wohl das gesuchte Diketon sein. Zum Zwecke einer genaueren Untersuchung des Körpers stellte ich mir denselben auf folgende Weise dar:

Acetophenonacetessigsäure wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit absolutem Alkohol erwärmt. Unter starker Gasentwickelung tritt Lösung ein und in wenigen Minuten ist die Zersetzung beendet. Das entwickelte Gas erzeugt in Barytwasser einen starken Niederschlag von Baryumcarbonat. Die gelb gefärbte Lösung wurde in vacuo von Alkohol befreit.

Acetophenonaceton.[1])

$$C_6H_5 — CO — CH_2 — CH_2 — CO — CH_3.$$

Dieser erste Repräsentant einer neuen Klasse von Doppelketonen ist ein gelbliches Oel, schwerer als Wasser, von eigenthümlich säuerlichem Geruch, in der Kälte nur wenig, in der Wärme leichter in Wasser löslich. Setzt man zu einer wässerigen Lösung des Diketons einen Tropfen Alkali, so tritt Trübung

---

[1]) Obwohl die Bezeichnung „Acetophenonaceton“ für das neue Doppelketon nicht ganz correct ist, habe ich diesen Namen doch gewählt, weil er auf die Bildungsweise der Substanz hindeutet und kürzer ist als „Acetonylacetophenon“ oder „Benzoylacetyläthan“.

ein und der Körper scheidet sich in Form von Oeltröpfchen ab. Das Acetophenonaceton unterscheidet sich dadurch wesentlich vom Benzoylaceton. Der Gruppe $-CO-CH_2-CH_2-CO-$ fehlt somit der säureähnliche Charakter vollständig, es ist in ihr kein Wasserstoff durch Metall substituirbar. Das neue Doppelketon giebt mit Eisenchlorid, ebenfalls zum Unterschied vom Benzoylaceton, keine Farbenreaktion.

Die Analysen ergaben, dass der Körper von verschiedenen Darstellungen stets rein erhalten wird. Die Zerlegung der Acetophenonacetessigsäure geht also vollkommen glatt vor sich.

I) 0·2106 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5784 gr. CO_2 und 0·1286 gr. H_2O.

II) 0·201 gr. Substanz lieferten 0·5511 gr. CO_2 und 0·13 gr. H_2O.

III) 0·22 gr. Substanz ergaben 0.6028 gr. CO_2 und 0·134 gr. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$:
	I.	II.	III.	
C	74·90%	74·77%	75.14%	75·00%
H	6·78 „	7·18 „	6·76 „	6·82 „

Das Acetophenonaceton ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich. Durch längeres Kochen mit Wasser wird es verändert. Bei der Destillation unter vermindertem Druck tritt Wasserabspaltung ein und es geht ein stechend riechendes Oel in die Vorlage über, ein Theil des Diketons wird dabei vollkommen zersetzt. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Durch Natriumamalgam wird es in der Wärme wie in der Kälte verharzt, ebenso bei der Behandlung mit alkoholischem Kali. Dadurch unterscheidet es sich von der von *Weltner*[1]) aus Acetophenonacetessigäther durch Verseifen mit Salzsäure und nachfolgende Destillation dargestellten Substanz, welche dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, durch Behandlung mit Natriumamalgam aber eine Säure

$$C_{12}H_{10}O_3 \text{ oder } C_{12}H_{12}O_3$$

liefert und mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig ist.

---

[1]) Ber. chem. Ges. XVII. 66.

Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf Acetophenonaceton.

Bei Anwendung der *V. Meyer*'schen Hydroxylaminreaktion hoffte ich eine Diisonitrosoverbindung des Doppelketons zu erhalten und dadurch die Existenz zweier Carbonyle in demselben nachzuweisen, wie es z. B. von *V. Meyer*, *Wittenberg* und *Goldschmidt*[1]) beim Benzil ausgeführt wurde. Es ist mir indessen trotz allen Bemühungen nur gelungen, eine Monoisonitrosoverbindung darzustellen. Auch das Benzoylaceton verbindet sich, wie *Ceresole*[2]) gezeigt hat, nur mit einem Molekül Hydroxylamin; dasselbe ist, wie aus der Untersuchung *H. Goldschmidt*'s[3]) hervorgeht, beim Anthrachinon der Fall. Es scheinen demnach nur jene Doppelketone auf zwei Moleküle Hydroxylamin zu reagiren, in denen die Carbonyle benachbart stehen.

Oximidoacetophenonaceton.

$C_6H_5 — CN·(OH) — CH_2 — CH_2 — CO — CH_3$
oder $C_6H_5 — CO — CH_2 — CH_2 — CN(OH) — CH_3$

erhält man durch Vermischen berechneter Mengen von Hydroxylamin, Natriumcarbonat und Diketon in verdünnter, alkoholischer Lösung. Nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung der neuen Substanz in kleinen Krystallen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt stellt der Körper glänzende, lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 122—123° dar, welche in Alkali und Säuren löslich sind.

0·2348 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung
0·5962 gr. CO_2
und 0·1468 gr. H_2O.

0.2016 gr. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung
12·75 Kbcm. N bei 764 mm. Druck und 22° Temperatur.

---

[1]) Ber. chem. Ges. XVI. 500, 1616.

[2]) Ber. chem. Ges. XVII. 812.

[3]) Ber. chem. Ges. XVI. 2176.

Gefunden:		Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$:
C	69·25 %	69·11 %
H	6·94 „	6.80 „
N	7·31 „	7·32 „

Aehnlich wie Hydroxylamin wirkt, wie *E. Fischer* [1]) und *H. Reisenegger* [2]) gefunden haben, auch das Phenylhydrazin und seine Homologen auf Aldehyde und Ketone. Nach *E. Fischer* und *H. Kuzel* [3]) verbindet sich Phenylhydrazin auch mit dem Benzoylaceton; das Reaktionsprodukt ist jedoch bis jetzt nicht analysirt worden.

Gevekoht [4]) fand, dass in das von ihm dargestellte Orthonitrobenzoylaceton zwei Moleküle Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung eintreten. Trotz verschieden abgeänderter Versuchsbedingungen konnte ich nur ein Molekül Phenylhydrazin in das Acetophenonaceton einführen, doch bilden sich, je nach der Art und Weise der Einwirkung zwei verschiedene Verbindungen.

Acetophenonacetonphenylhydrazin.

$$C_6H_5-C(=N_2H-C_6H_5)-CH_2-CH_2-CO-CH_3$$

oder

$$C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-C(=N_2H-C_6H_5)-CH_3.$$

Setzt man zu Acetophenonaceton, welches mit seinem zwei- bis dreifachen Volum Aether verdünnt ist, tropfenweise die berechnete Menge freies Phenylhydrazin, so scheiden sich nach kurzem Stehen wohlausgebildete, weisse, prismatische Krystalle ab. Dieselben werden mit einem Gemisch von Aether und Petrol-Aether gewaschen und sind dann, wie die Analyse ergab, fast vollkommen rein. Die Krystalle sind leicht löslich in Aether und Benzol, fast unlöslich in Petroleum-Aether. Aus einer heissen Benzollösung, welche mit Petrol-Aether bis zur beginnen-

---

[1]) Ann. Chem. und Pharm. 190. Ber. chem. Ges. XVII. 572.
[2]) Ber. chem. Ges. XVI. 661.
[3]) Ber. chem. Ges. XVI. 2239.
[4]) Ann. Chem. und Pharm. 221. pag. 323.

den Trübung versetzt wurde, krystallisirt die Verbindung in schönen, glänzenden Blättern. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 105°. Der Körper ist äusserst unbeständig; schon nach zwölfstündigem Stehen ist er zum grossen Theil in ein braunes, klebriges Harz verwandelt. Behufs Ermittelung der Zusammenzetzung wurde der Körper frisch dargestellt, mit Petrol-Aether gewaschen, hierauf von anhängender Waschflüssigkeit in vacuo befreit und analysirt.

0·2338 gr. Substanz geben bei der Stickstoffbestimmung 21 Kbcm N bei 14° Temperatur und 733 mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O$:
N	10·18 %	10·52 %

Dehydroacetophenonacetonphenylhydrazin.

$C_{17}H_{16}N_2$.

Vermischt man Acetophenonaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin, so tritt unter Wasserabspaltung starke Erwärmung ein. Man beendigt die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, bis die Masse anfängt, krystallinisch zu werden. Nach kurzer Zeit erstarrt dieselbe vollständig. Durch Behandlung mit Alkohol entfernt man ein braunes Harz. Der neue Körper ist äusserst schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in Benzol. Aus beiden Lösungsmitteln erhält man ihn in gelben, glänzenden Blättchen, welche scharf zwischen 154 bis 155° schmelzen. Die Analyse ergab, dass demselben die Formel $C_{17}H_{16}N_2$ zukommt.

0·2101 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6317 gr. CO_2 und 0·1273 gr. HO_2.

0·2166 gr. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 20·5 Kbcm N bei 20° Temperatur und 763 mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$:
C	81·99 %	82·26 %
H	6·73 „	6·45 „
N	11·03 „	11·28 „

Die Reaktion ist demnach in der Weise verlaufen, dass nur ein Molekül Phenylhydrazin eingewirkt hat, aber beide Ketonsauerstoffe als Wasser ausgetreten sind.

$$C_{11}H_{12}O_2 + C_6H_8N_2 = C_{17}H_{16}N_2 + 2H_2O.$$

Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird die Verbindung zersetzt, dabei tritt jedoch fast vollständige Verharzung ein. Nur eine geringe Menge eines in Nadeln krystallisirenden Körpers wurde der Flüssigkeit durch Aether entzogen. Die Substanz konnte aber durch Umkrystallisiren von dem anhängenden Harz nicht befreit werden. Derselbe Körper entsteht auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf ein weiter unten zu beschreibendes Spaltungsprodukt des Acetophenonacetons.

Einwirkung wasserentziehender Mittel auf das Acetophenonaceton.

Sowohl bei der Destillation, als auch bei Behandlung mit verschiedenen Reagentien, wie rauchende Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Essigsäureanhydrid, Chlorcalcium, spaltet das Acetophenonaceton mit Leichtigkeit Wasser ab.

$$C_{11}H_{12}O_2 = C_{11}H_{10}O + H_2O.$$

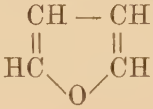
Als Hauptprodukt entsteht dabei in allen Fällen eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O$, die ich näher untersucht habe. Als Nebenprodukte bilden sich, wenn man Essigsäureanhydrid als wasserabspaltendes Mittel anwendet, ein dem ersten isomerer Körper, welcher als Keton aufgefasst werden muss, oder bei Einwirkung von Salzsäure eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, schön krystallisirende Substanz, die aber aus Mangel an Material nicht näher studirt wurde.

Wie aus der eingehenden Untersuchung des in überwiegender Menge entstehenden Derivates des Diketons hervorgeht, ist in demselben der Sauerstoff weder als Carbonyl, noch als Hy-

droxyl enthalten. Es bleibt daher nur die Annahme, dass er wie in den Alkoholäthern und Alkylenoxyden mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettet ist. Die Bildung eines äther- oder oxydartigen Körpers lässt sich in der Weise erklären, dass das Acetophenonaceton intermediär in einen zweiwerthigen Alkohol übergeht, welcher ein Molekül Wasser abspaltet;

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3$$
$$= C_6H_5 - C(OH) = CH - CH = C(OH) - CH_3$$
$$= C_6H_5 - C = CH - CH = C - CH_3 + H_2O.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Nach *A. Baeyer* kommt dem Furfuran wahrscheinlich die Constitution



zu.

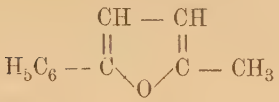
Der Körper $C_{11}H_{10}O$ wäre dann ein substituirtes Furfuran. Bei der geringen Kenntniss, welche man bis jetzt vom Furfuran und seinen Derivaten besitzt, ist es unmöglich, für die neue Verbindung mit voller Sicherheit den Nachweis zu führen, dass sie zu dieser Körperklasse gehört, aber das chemische und physikalische Verhalten macht diese Annahme in so hohem Grade wahrscheinlich, dass ich kein Bedenken trage, die Substanz als ein zweifach substituirtes Furfuran zu bezeichnen.

Eine Umlagerung des Acetophenonacetons in folgender Weise ist theoretisch auch denkbar:

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3$$
$$= C_6H_5 - CH = C(OH) - C(OH) = CH - CH_3$$
$$= C_6H_5 - CH = C - C = CH - CH_3 + H_2O.$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Der so entstandene Körper ist ein substituirtes Aethylenoxyd. Durch das Verhalten des neuen Körpers gegen Säuren, Säure-Chloride und -Anhydride, sowie gegen Ammoniak ist diese Annahme aber ausgeschlossen.

Phenylmethylfurfuran.



Acetophenonaceton wird mit seinem zweifachen Gewicht rauchender Salzsäure vermischt und in einem mit Steigerohr versehenen Kolben zehn Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Man verdünnt mit Wasser und destillirt im Wasserdampfstrom. Der neue Körper sammelt sich in der Vorlage als schweres in Wasser untersinkendes Oel, welches mit einem Krystall derselben Substanz in Berührung gebracht augenblicklich erstarrt, sonst aber manchmal ziemlich lange im Zustande der Ueberschmelzung flüssig bleibt. Es kommt indessen auch vor, dass schon im Kühlrohr Krystallisation eintritt. Die Ausbeute beträgt 60—70 % der theoretischen, bei Anwendung von Essigsäureanhydrid als wasserentziehendes Mittel ist dieselbe geringer (40—50 %)

Aus dem Destillationsrückstand scheidet sich in geringer Menge eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Substanz ab, welche aus Alkohol in grossen Blättern krystallisirt. Dieses Nebenprodukt wurde noch nicht weiter untersucht.

Phenylmethylfurfuran bildet sich ferner aus seiner weiter unten zu beschreibenden Carbonsäure durch Kohlensäureabspaltung.

Die neue Substanz besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und einen höchst charakteristischen, etwas an Diphenylmethan erinnernden Geruch. Sie ist unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigsäure, Chloroform, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, in Schwefelsäure löst sie sich mit bräunlicher Farbe und blauer Fluorescenz. Beim langsamen Verdunsten einer verdünnten alkoholischen Lösung erhält man die Verbindung in mehrere Centimeter langen, glänzenden, weissen Nadeln, welche bei 41—42° schmelzen und bei 235° unzersetzt destilliren.

0·2332 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung
0·7118 gr. CO_2
und 0·136 gr. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}O$:
C	83·25 %	83·54 %
H	6·50 „	6·33 „.

Eine Dampfdichtebestimmung (nach *V. Meyer*) ergab folgendes Resultat:

0·0567 gr. Substanz gaben bei der Vergasung ein 8·6 Kbcm. Luft bei 13° und 759 mm. Druck entsprechendes Volum.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O$:	Gefunden:
D 5·47.	5·42.

Das Phenylmethylfurfuran verwandelt sich nach längerem Stehen, schneller, wenn es dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt ist, auch in verschlossenen Gefässen unter Zersetzung in ein gelbes Oel. Mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin verbindet es sich in keiner Weise. Ebenso bleibt es beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid vollkommen unverändert. Gegen alkoholisches Ammoniak zeigt es sich beständig, auch wenn es mit demselben im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt wird. Dasselbe Verhalten zeigt es gegen manche Reduktionsmittel. Durch Natriumamalgam in verdünnter, alkoholischer Lösung wird die Substanz weder in der Wärme, noch in der Kälte selbst bei mehrtägiger Einwirkung angegriffen. Auch bei der Destillation über schwachglühendem Zinkstaub tritt nur zum allergeringsten Theile Reduktion ein. Das in der Vorlage sich ansammelnde Oel ist beinahe reines Phenylmethylfurfuran, welches krystallinisch erstarrt und durch Abpressen von der geringen Menge anhängenden Kohlenwasserstoffs befreit werden kann. In alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure gekocht, erleidet die Substanz eine tiefergehende Zersetzung unter Bildung complicirt zusammengesetzter Reduktionsprodukte.

Phosphorpentachlorid wirkt, auch wenn es mit Phosphoroxychlorid verdünnt ist, bei niederer Temperatur auf den Körper ein, wobei totale Verharzung eintritt. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung oder mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung bei 50—60° entsteht Benzoësäure in fast theoretischer Menge. Auf etwa gebildete Phtalsäure wurde mit Resorcin vergeblich geprüft.

Bromphenylmethylfurfurantetrabromid.

$C_{11} H_9 OBr_5$.

Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Phenylmethylfurfuran auf überschüssiges Brom in der Kälte. Das Brom, etwa die fünfzehnfache Menge des anzuwendenden Phenylmethylfurfurans, befand sich in einem Proberöhrchen, welches mit einer Kältemischung (Eis und Kochsalz) umgeben war. Die Temperatur wurde so niedrig gehalten, dass während der Reaktion stets ein Theil des Broms gefroren blieb. Die zu bromirende Substanz trägt man in kleinen Portionen ein, wobei jedesmal heftiges Zischen unter Entwickelung von Bromwasserstoff und beträchtliche Temperaturerhöhung eintritt. Nachdem alles eingetragen, bleibt die Masse noch ungefähr eine halbe Stunde in der Kältemischung und wird hierauf in einem Schälchen von Brom und Bromwasserstoff durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur befreit. Während des Verdunstens scheiden sich aus broncegläzenden Blättchen bestehende Krusten ab, welche mit harzigen Massen verunreinigt sind. Das Reaktionsprodukt wird mit Aether in der Kälte ausgewaschen, wodurch ein grosser Theil der Verunreinigungen sowie noch anhängendes Brom und Bromwasserstoff in Lösung gehen. Der Rückstand wird zweimal mit kochendem Eisessig behandelt, mit Wasser gewaschen und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Die neue Verbindung stellt kleine Blättchen von prächtigem, broncefarbigem Metallglanz dar, welche in der Kälte in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Beim Erwärmen mit Aether, Alkohol, Chloroform, oder Benzol tritt langsam Lösung ein, die aber von einer Zersetzung der Substanz begleitet ist. Nur gegen kochenden Eisessig zeigt sich der Körper beständiger.

Wendet man Benzol als Lösungsmittel an, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung, neben einer weissen, amorphen Substanz feine, verfilzte, gelbe Nadeln aus, die ich aber bis jetzt nicht in reinem Zustande habe erhalten können. Das Pentabromphenylmethylfurfuran schwärzt sich bei 200° und schmilzt bei 208—210°.

0·307 gr. Substanz gaben bei der Brombestimmung
0·519 gr. AgBr. = 0·221322 gr. Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_9OBr_5$:
Br 72·09 %	71·81 %.

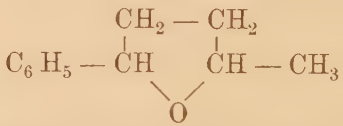
Die Analyse giebt keinen Aufschluss darüber, wieviel Bromatome addirt worden und wieviel substituirend eingetreten sind. Da aber das Phenylmethylfurfuran, wie weiter unten gezeigt werden soll, vier Wasserstoffatome addirt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass vier Bromatome unter Lösung der doppelten Bindungen in den Furfuranring aufgenommen werden, während das fünfte an Stelle eines Wasserstoffatoms tritt. Die Stellung desselben ist unbekannt.

Die neue Bromverbindung spaltet schon bei 100° Brom ab, welches sich durch seinen Geruch deutlich bemerkbar macht. Mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure gekocht, tritt Entfärbung ein. Diese neue Verbindung ist amorph, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Sie krystallisirt nicht, sondern scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels als Harz aus.

Das Bromphenylmethylfurfurantetrabromid bildet sich nur in der Kälte. Setzt man zu einer Lösung von Phenylmethylfurfuran in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur Brom, so tritt augenblicklich heftige Bromwasserstoffentwickelung ein. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben harzige Produkte.

Tetrahydrophenylmethylfurfuran.

(Phenylmethyltetramethylenoxyd.)



Behufs Darstellung dieses Körpers trägt man in eine Lösung von Phenylmethylfurfuran in absolutem Alkohol, welche sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, in kleinen Portionen metallisches Natrium, das 2—3fache der theoretischen Menge, ein.

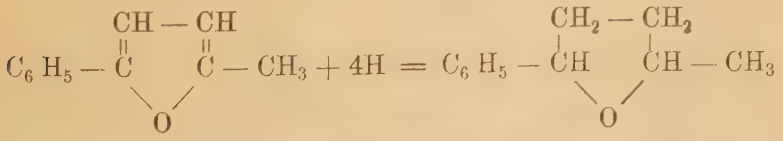
Sobald die Ausscheidung von Natrium-Alkoholat beginnt, setzt man wieder Alkohol zu, da es nicht räthlich ist, sogleich die ganze zur Bildung und Lösung des Alkoholats nöthige Menge anzuwenden, weil sonst in Folge der starken Verdünnung die

Reduktion weit langsamer verläuft. Die Flüssigkeit, welche sich anfangs gelb färbt, wird gegen Ende der Reaktion fast vollkommen farblos. Nachdem alles Natrium gelöst ist, setzt man unter guter Kühlung vorsichtig Wasser zu. Die stark verdünnte Lösung, welche milchig getrübt ist, wird mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht und hierauf mit Aether zweimal ausgeschüttelt. Die Lösung trocknet man mit Chlorcalcium und verdunstet den Aether. Es hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, die noch Alkohol enthält und von diesem durch fraktionirte Destillation getrennt wird. Das über 150° übergehende wird behufs vollständiger Abscheidung von noch vorhandenen geringen Mengen Wasser und Alkohol mit metallischem Natrium gekocht und über Natrium fraktionirt destillirt. Man erhält so das Tetrahydrophenylmethylfurfuran als ein farbloses, leicht bewegliches Oel von anisähnlichem Geruche, welches unzersetzt bei ungefähr 230° siedet. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und wässerigem Alkali, und in allen Verhältnissen mischbar mit Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther.

0·2672 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung
0·795 gr. CO_2
und 0·216 gr. H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{11}H_{14}O$:
C	81·14 %	81·48 %
H	9·98 „	8·64 „

Die neue Substanz verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, enthält also keinen Ketonsauerstoff. Dass keine Hydroxylgruppe darin enthalten ist, geht daraus hervor, dass der Körper mit Natrium ohne Zersetzung gekocht werden kann. Die Reduktion ist demnach in folgender Weise verlaufen:



Das Phenylmethyltetramethylenoxyd färbt sich mit rauchender Salzsäure schön purpurroth. Nach längerem Stehen, auch in der Kälte, wird es durch Salzsäure verharzt. Schneller vollzieht sich dieser Vorgang beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130°.

Dehydroacetophenonaceton.

$C_{11} H_{10} O$.

Dieser dem Phenylmethylfurfuran isomere Körper entsteht als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetophenonaceton. Das vollkommen getrocknete Doppelketon wird mit seinem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen gelassen. Die Flüssigkeit versetzt man mit verdünnter Kalilauge in geringem Ueberschuss und destillirt im Wasserdampfstrom. Nachdem fast alles Phenylmethylfurfuran übergegangen ist, beginnt die Abscheidung feiner, verfilzter Nadeln im Kühlrohr. Dieselben werden von dem beigemengten, isomeren Furfuranderivat durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, in dem letzteres zerfliesslich, erstere schwer löslich sind, getrennt. Aus verdünntem Alkohol erhält man die neue Verbindung in langen, feinen, weissen Nadeln, welche an der Luft verwittern. Durch Trocknen bei 85°, wobei die Krystalle sich verflüssigen, erhält man die Substanz rein. Beim Erkalten erstarrt dieselbe grossblätterig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 82—83°.

0·2069 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung
0·635 gr. CO_2
und 0·1207 gr. H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{11} H_{10} O$:
C	83·70 %	83.54 %
H	6·48 „	6·33 „

Der Körper ist nicht unzersetzt flüchtig, von einer Dampfdichtebestimmung musste daher Abstand genommen werden. In kochendem Schwefelkohlenstoff gelöst addirt die Verbindung Brom unter Entfärbung und ohne Bromwasserstoffentwickelung. Mit Phenylhydrazin verbindet sie sich unter Wasserabspaltung beim Erwärmen und auf Zusatz von Alkohol scheiden sich alsdann goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 154—155° ab. Dieselben sind identisch mit dem schon früher beschriebenen Dehydroacetophenonacetonphenylhydrazin $C_{17} H_{16} N_2$. Der Körper ist also, wie aus seinem Verhalten gegen Brom und Phenylhydra-

zin hervorgeht, ein ungesättigtes Keton. Wahrscheinlich ist die Wasserabspaltung beim Acetophenonaceton in folgender Weise verlaufen:

$$\begin{aligned} & C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3 \\ = \; & C_6H_5 - C \equiv C - CH_2 - CO - CH_3 + H_2O \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} & C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3 \\ = \; & C_6H_5 - CO - CH_2 - C \equiv C - CH_3 + H_2O. \end{aligned}$$

In diesem Falle würde dem Dehydroacetophenonacetonphenylhydrazin eine der beiden folgenden Formeln zukommen:

$$C_6H_5 - C \equiv C - CH_2 - \underset{\underset{N_2H - C_6H_5}{\|}}{C} - CH_3 \quad \text{oder} \quad C_6H_5 - \underset{\underset{N_2H - C_6H_5}{\|}}{C} - CH_2 - C \equiv C - CH_3.$$

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Acetophenonacetessigäther.

Wie das Acetophenonaceton bei der Behandlung mit Salzsäure, Essigsäureanhydrid u. s. w. Wasser abspaltet, so vollzieht sich dieser Vorgang auch beim Acetophenonacetessigäther durch Einwirkung von alkoholischem Kali unter gleichzeitiger Verseifung. Es bildet sich eine ungesättigte Ketonsäure, welche ich als Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure bezeichne, da ihre Constitution noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte. Sie geht durch Erhitzen mit Mineralsäuren in eine ihr isomere Säure über, welche ihrem ganzen Verhalten nach als Phenylmethylfurfurancarbonsäure bezeichnet werden muss, da sie unter Kohlensäureabspaltung das schon beschriebene Phenylmethylfurfuran liefert.

Beim Acetophenonaceton und bei der Acetophenonacetoncarbonsäure vollzieht sich alo der Process der Wasserabspaltung in ganz gleicher Weise. Wie sich aus dem Acetophenonaceton Phenylmethylfurfuran, bezw. Dehydroacetophenonaceton bildet, so geht die Acetophenonacetoncarbonsäure in Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure und diese weiter in Phenylmethylfurfurancarbonsäure über. Das Dehydroacetophenonaceton geht wahrscheinlich bei der Behandlung mit Säuren in Phenylmethylfurfuran über, wofür auch der Umstand spricht, dass es sich nur

bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Doppelketon bildet, nicht aber bei Anwendung von Salzsäure. Der Versuch einer direkten Umwandelung musste leider wegen Mangel an Material unterbleiben.

Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure.

$C_{12} H_{10} O_3$.

Acetophenonacetessigäther (3 Theile) werden in eine concentrirte, kochende Lösung von Kaliumhydrat (2 Theile) in absolutem Alkohol eingetragen, umgeschüttelt und die Mischung sogleich in viel Wasser gegossen. Wartet man mit dem Eingiessen in Wasser zu lange, so erstarrt das Reaktionsprodukt.

In die dunkelrothbraun gefärbte Lösung wird behufs Abscheidung harziger Nebenprodukte so lange Kohlensäure eingeleitet, bis die Farbe in gelb übergeht, hierauf filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und umgeschüttelt. Die neue Säure fällt krystallinisch in gelben Flocken nieder, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden.

Beim Erkalten scheiden sich grosse gelblich gefärbte Nadeln aus. In manchen Fällen enthalten sie Krystallwasser und verwittern.

Zum Zwecke weiterer Reinigung löst man die Säure in wenig heissem Benzol und setzt vorsichtig Petroläther bis zur beginnenden schwachen Trübung zu. Es setzen sich dann grosse, weisse, gestreifte, prismatische Krystalle ab. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol und Petroleumäther erhält man die Säure vollkommen rein. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigsäure, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Lösungen der neuen Säure färben die Epidermis schwarz. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 113°. Wie schon erwähnt, erhält man sie manchmal aus sehr verdünnter, alkoholischer Lösung in an der Luft verwitternden Krystallen. Diese schmelzen unscharf bei 115—120°, bei längerem Aufbewahren gehen sie in die wasserfreie Säure vom Schmelzpunkt 113° über.

I) 0·2142 gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung
0·5581 gr. CO_2
und 0·0974 gr. H_2O.

II) 0·2025 gr. Substanz gaben
0·5279 gr. CO_2
und 0·0912 gr. H_2O.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$:
C	71·06 %	71·09 %	71·28 %
H	5·05 „	5·00 „	4·95 „.

Die Bildung der neuen Säure aus dem Acetophenonacetessigäther geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{14}H_{16}O_4 + KHO = C_{12}H_9O_3K + C_2H_5OH + H_2O.$$

Die Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure geht beim Kochen mit Salzsäure in Phenylmethylfurfurancarbonsäure über. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140° tritt Verharzung ein. Durch Kochen mit Acetylchlorid wird sie nicht verändert. In Schwefelkohlenstoff oder Essigsäure gelöst addirt die Säure Brom, ohne dass anfangs sich Bromwasserstoff entwickelt. Es findet aber dabei doch eine weitergehende Zersetzung statt, da das erhaltene Bromadditionsprodukt nur zum Theil in Alkali löslich ist.

Die Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure verbindet sich leicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin nnter Wasserabspaltung und ist daher eine Ketonsäure. Durch Einwirkung von Natriumamalgam in verdünnter, alkalischer Lösung wird sie nicht angegriffen. Nach kurzer Zeit scheidet sich das in überschüssigem Alkali schwer lösliche Natriumsalz ab, aus welchem die Säure unverändert wiedergewonnen werden kann. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer, wässeriger Lösung entsteht glatt Benzoësäure.

Die Alkalisalze krystallisiren gut und sind selbst in verdünntem, überschüssigem Alkali sehr schwer löslich.

Das Kaliumsalz $C_{12}H_9O_3K$ krystallisirt in zu Büscheln vereinigten Nadeln, die Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Wasserfrei erhält man das Salz aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln. In überschüssigem Alkali ist es unlöslich.

0·406 gr. Substanz gaben 0·403 gr. $K_2 Pt Cl_6$
= 0·06446 gr. K.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12} H_9 O_3 K$:
K 15·86 %	16·25 %.

Das Ammoniumsalz $C_{12} H_9 O_3 . NH_4$ wird erhalten durch Auflösen der Säure in überschüssigem Ammoniak. Es ist in letzterem schwer löslich und krystallisirt wasserfrei in zu grossen Büscheln vereinigten Nadeln. Schon unter 100° zersetzt es sich.

0·487 gr. Substanz gaben beim Glühen des erhaltenen Platinsalmiaks 0·22 gr. Pt
entsprechend 0·038163 gr. NH_3.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12} H_9 O_3 . NH_4$:
NH_3 7·83 %	7·76 %

Calcium-, Baryum- und Strontium-Chlorid erzeugen in der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes unlösliche, weisse Niederschläge. Kupferacetat bringt darin einen blaugrünen Niederschlag hervor, der sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Kupferoxydul zersetzt. Das Silbersalz ist unbeständig. Setzt man zur Lösung des Ammoniumsalzes Silbernitrat, so färbt sich der entstehende Niederschlag augenblicklich schwarz.

Der Aethyläther $C_{12} H_9 O_3 . C_2 H_5$, erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Säure und Behandeln des mit Wasser ausgefällten Produktes mit verdünnter Sodalösung, ist ein gelbliches Oel von schwach ätherischem Geruche, welches in kleinen Mengen fast unzersetzt destillirt.

0·2026 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung
0·542 gr. CO_2
und 0·1127 gr. $H_2 O$.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14} H_{14} O_3$:
C 72·96 %	73·04 %
H 6·18 „	6·08 „.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure.

Hydroxylamin wirkt auf eine wässerige Lösung des Natriumsalzes der Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure in der Weise ein, dass zwei Moleküle des ersteren unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser in die Säure eintreten. Es ist anzunehmen, dass ein Molekül Hydroxylamin mit dem in der Säure enthaltenen Carbonyl reagirt und eine Oximidoverbindung liefert, das zweite Molekül wirkt auf das Carboxyl ein unter Bildung einer Hydroxamsäure. Ich bezeichne daher die neue Substanz als

Oximido-Dehydroacetophenonacetonhydroxamsäure.

$$C_{11}H_9 - N(OH)C \lessgtr \begin{matrix} NH(OH). \\ O \end{matrix}$$

Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure wird in eine heisse, wässerige Lösung von soviel krystallisirter Soda eingetragen, als zur Bildung des Natriumsalzes und zur Zersetzung des im Ueberschuss angewendeten salzsauren Hydroxylamins nöthig ist und hierauf letzteres in wässeriger Lösung zugefügt. Nach 4 bis 5tägigem Stehen der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur wird tropfenweise verdünnte Salzsäure zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Punkt lässt sich leicht erkennen, da der neue Körper in Form kleiner Blättchen, welche sich beim Umschütteln zusammenballen, ausfällt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und aus heissem, stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei jedoch längeres Kochen der Lösung zu vermeiden ist. Aus derselben scheiden sich schöne, weisse, stark glänzende Blätter ab, welche schwer in Wasser, leicht in Mineralsäuren, wässerigem Alkali, Aether, Alkohol und Benzol löslich sind. Die Substanz färbt sich bei 150° dunkel und schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 172°.

0·199 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung
0·4525 gr. CO_2
und 0·0984 gr. H_2O.

0·2178 gr. Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung 23·15 Kbcm. N bei 17° und 743 mm. Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_3$:
C 62·01 %	62·07 %
H 5·49 „	5·17 „
N 12·05 „	12·07 „

Phenylhydrazin-Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure.

$C_{18}H_{16}N_2O_2$.

Diese Säure scheidet sich auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin zu einer heissen, wässerigen Lösung des Natriumsalzes der Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure in Form kleiner, schwach gelb gefärbter Nädelchen aus, welche abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Substanz löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, erleidet aber dabei Zersetzung. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein braunes Harz. Auch beim Lösen in Alkali und darauffolgender Abscheidung durch Essigsäure tritt theilweise Zersetzung ein. Die neue Substanz schmilzt bei 110°.

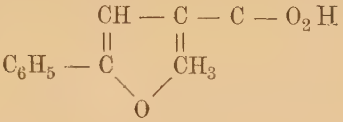
0·2023 gr. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 18 Kbcm. N bei 24° und 743 mm. Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_2$:
N 9·74 %	9·59 %

Die Bildung des Körpers ist also glatt in folgender Weise verlaufen:

$$C_{12}H_{10}O_3 + C_6H_8N_2 = C_{18}H_{16}N_2O_2 + H_2O.$$

Phenylmethylfurfurancarbonsäure.



Die Säure entsteht, wenn Dehydroacetphenonacetoncarbonsäure mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, oder verdünnter Schwefelsäure ungefähr zehn Minuten lang gekocht wird. Daneben bildet sich etwas Phenylmethylfurfuran. Aus verdünntem Alkohol und hierauf aus Benzol und Petroläther umkrystallisirt, stellt die neue Säure schöne, weisse, glänzende Nadeln dar, welche bei 180—181° schmelzen. Sie ist leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure, schwer in kochendem Petroläther löslich. Schon bei 100° fängt die Substanz an in Form langer, weisser Nadeln zu sublimiren, welche dem Phtalsäureanhydrid täuschend ähnlich sehen und den unveränderten Schmelzpunkt 180—181° zeigen.

0·2338 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung
0·6082 gr. CO_2
und 0·1104 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$:
C 70·94 %	71·28 %
H 5·24 „	4·95 „

Wie die Analyse ergibt, ist die Phenylmethylfurfurancarbonsäure mit der Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure isomer und aus letzterer durch Atomumlagerung entstanden.

Setzt man zur wässerigen Lösung des Natriumsalzes der Phenylmethylfurfurancarbonsäure salzsaures Phenylhydrazin, so scheidet sich die Säure unverändert aus. Phenylhydrazin wirkt also nicht auf dieselbe ein.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung bildet sich glatt Benzoësäure.

Natriumamalgam in verdünnter, alkoholischer Lösung verändert die Säure nicht. Durch Erhitzen der Carbonsäure mit Wasser auf 240—250° im Einschmelzrohr entsteht unter Kohlen-

säureabspaltung Phenylmethylfurfuran. Dasselbe ensteht auch auf analoge Weise durch Kochen der Säure mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, oder verdünnter Schwefelsäure und durch Destillation über erhitzten Zinkstaub. In letzterem Falle verläuft die Reaktion besonders glatt, da das Phenylmethylfurfuran durch schwach glühenden Zinkstaub fast gar nicht verändert wird. Es bildet sich dabei nur eine sehr geringe Menge eines Kohlenwasserstoffes. Bei diesem Prozesse ist es jedenfalls das im Zinkstaub in reichlicher Menge enthaltene Zinkoxyd, welches die Kohlensäureabspaltung bewirkt.

Durch Erhitzen des Calciumsalzes mit Kalkhydrat wird kein Phenylmethylfurfuran gebildet. Es scheint das überschüssige erhitzte Kalkhydrat eine tiefergehende Zersetzung zu bewirken. Kochendes Acetylchlorid verändert die Säure nicht. Durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid erleidet dieselbe eine interessante Umwandlung. Es bildet sich ein weiter unten zu beschreibender, krystallisirter Körper, welcher sich in kohlensaurem Alkali auch beim Kochen nur äusserst langsam löst, freies Alkali löst ihn dagegen schon in der Kälte.

Das Kalium- und Natriumsalz der Phenylmethylfurfurancarbonsäure krystallisirt gut und löst sich leicht in Wasser, schwer in überschüssigem, concentrirtem Alkali.

Das Ammoniumsalz krystallisirt in langen Nadeln. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator entweicht das Ammoniak vollständig.

Das Calciumsalz, erhalten durch Fällung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium, stellt feine, weisse, verfilzte Nädelchen dar, welche schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind.

Das Silbersalz ist ein weisses, lichtbeständiges, krystallinisches Pulver, welches auch in kochendem Wasser schwer löslich ist.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylmethylfurfurancarbonsäure.

Diese Säure wird mit Essigsäureanhydrid in beträchtlichem Ueberschuss gekocht und der grösste Theil des letzteren verdampft. Die zurückbleibende Flüssigkeit scheidet nach kurzem

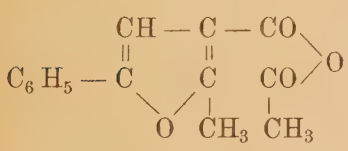
Stehen an der Luft weisse, glänzende Blättchen ab, welche mit verdünnter Sodalösung behandelt und aus Aether umkrystallisirt werden. Man erhält so die Substanz in Form grosser, durchsichtiger, flacher Tafeln, welche sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther lösen und unscharf bei 80—83° schmelzen. Dieselben werden durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Kochende Sodalösung verändert den Körper auch nach längerem Erhitzen nur zum Theil. In freiem Alkali ist derselbe dagegen in der Wärme wie in der Kälte leicht löslich, wobei Phenylmethylfurfurancarbonsäure regenerirt wird. Wie die Analyse ergab, ist eine Acetylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatomes in die Säure eingetreten.

0·2448 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung
0·6212 gr. CO_2
und 0·1162 gr. H_2O.

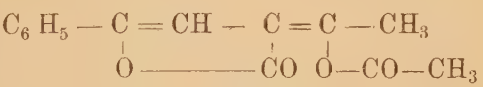
	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4$:
C	69·20 %	68·85 %
H	5·27 „	4·92 „

Bei Beurtheilung der Constitution dieses Körpers kommen hauptsächlich zwei Fälle in Betracht. Das Essigsäureanhydrid konnte auf die Carbonsäure gewirkt haben unter Erzeugung eines gemischten Anhydrides oder es konnte ein laktonartiger Körper entstanden sein.

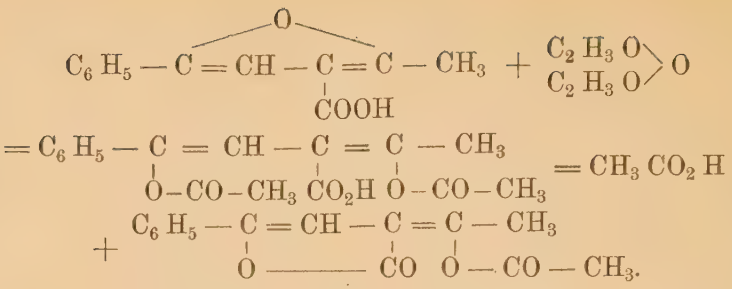
I.



II.



Beide Verbindungen besitzen dieselbe empirische Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_4$. Die grosse Beständigkeit des Körpers beim Kochen mit Wasser und kohlensaurem Alkali macht es höchst wahrscheinlich, dass derselbe ein Lakton ist. Die Reaktion ist in diesem Falle in folgender Weise vor sich gegangen:



Demnach hat sich Essigsäureanhydrid intermediär unter Lösung des Furfuranringes und Bildung einer diacetylirten Dioxycarbonsäure addirt. Die Laktonbildung geht hierauf wahrscheinlich in der Weise vor sich, dass die an dem zum Carboxyl in γ-Stellung stehendem Kohlenstoffatome befindliche Acetylgruppe als Essigsäure austritt.

Theoretische Bemerkungen.

So verschieden die Art und Weise sein kann, in welcher das Acetophenonaceton, resp. dessen Carbonsäure Wasser abspaltet, und so verschiedenartig die so entstehenden Körper constituirt sein können, glaube ich doch für die vorstehend beschriebenen Verbindungen ihrem ganzen chemischen und physikalischen Verhalten nach annehmen zu können, dass dieselben einerseits Furfuranderivate, andererseits ungesättigte Ketone, bezw. Ketonsäuren sind, welche letzteren durch geeignete Behandlung in Furfuranderivate übergeführt werden können. Beim Dehydroacetophenonaceton kommen hauptsächlich zwei Isomeriefälle in Betracht. Da im Acetophenonaceton die Gruppe $-CO-CH_2-$, die bei der Wasserabspaltung in $-C\equiv C-$ übergehen kann, zweimal enthalten ist, so können, wie schon früher erwähnt, dem Dehydroacetophenonaceton mit ziemlich gleicher Wahrscheinlichkeit die Formeln

$$C_6H_5-C\equiv C-CH_2-CO-CH_3$$

oder

$$C_6H_5-CO-CH_2-C\equiv C-CH_3$$

zugeschrieben werden. Die Annahme einer Wasserabspaltung in folgender Weise: $-CH_2-CO-CH_3 = -CH=C=CH_2$, be-

sitzt keine Wahrscheinlichkeit, da Verbindungen, in denen ein Kohlenstoffatom mit je zwei Valanzen an zwei andere Kohlenstoffatome gekettet ist, wohl kaum bekannt sind.

In der Acetophenonacetoncarbonsäure (Acetophenonacetessigsäure) ist der Rest $-CO-CH^2$ nur einmal enthalten, und es ist wahrscheinlich, dass die Wasserabspaltung sich in dieser Gruppe vollzieht, in welchem Falle die Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure die Constitution

$$C_6H_5-C\equiv C-CH\begin{matrix}CO_2H\\CO\,CH_3\end{matrix}$$

haben würde. Im andern Falle müsste der Atomcomplex

$$-CH\begin{matrix}CO_2H\\CO\,CH_3\end{matrix} \quad \text{in} \quad -C\begin{matrix}CO_2H\\=C=CH_3\end{matrix}, \quad \text{oder in} \quad -HC\begin{matrix}CO_2H\\C\equiv CH\end{matrix}$$

übergehen.

Durch Wasserabspaltung kann theoretisch das Acetophenonaceton in ein Naphtalinderivat übergehen, analog der *Fittig-Erdmann*'schen Naphtolsynthese. [1])

$$C_6H_5-CO\,CH_2-CH_2-CO-CH_3 = \begin{matrix}C_6H_4\begin{matrix}CO\\CH_2\\CH\\C-CH_3\end{matrix}\end{matrix} + H_2O.$$

Der so gebildete Körper, in welchem noch die Gruppe $-CO\,CH_2$ vorkommt, könnte dann durch Umlagerung in α-Methyl-α Naphtol $\begin{matrix}C_6H_4\begin{matrix}C-OH\\CH\\CH\\C-CH_3\end{matrix}\end{matrix}$ übergehen.

Dass die von mir beobachteten Verbindungen indessen nicht auf diese Weise entstanden sind, geht daraus mit Sicherheit hervor, dass sie alle bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nur Benzoësäure, aber keine Phtalsäure liefern.

Die bei der Bildung des Phenylmethylfurfurans aus dem Doppelketon angenommene Umlagerung der Gruppe $-CO-CH_2-$

1) Ber. chem Ges. XVI. 43.

in — CH = C (OH) — lässt sich als Resultat zweier intermediär verlaufender Reaktionen in folgender Art darstellen: Bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Diketon werden zwei Moleküle der ersteren addirt.

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CO - CH_2 + 2\,HCl$$

$$= C_6H_5 - \overset{\displaystyle Cl}{\underset{\displaystyle OH}{C}} - CH_2 - CH_2 - \overset{\displaystyle Cl}{\underset{\displaystyle OH}{C}} - CH_3.$$

Hierauf erfolgt wieder Salzsäureabspaltung, indem sich je ein Chloratom mit je einem Wasserstoffatom des benachbarten Methylens verbindet,

$$C_6H_5 - \overset{\displaystyle Cl}{\underset{\displaystyle OH}{C}} - CH_2 - CH_2 - \overset{\displaystyle Cl}{\underset{\displaystyle OH}{C}} - CH_3$$

$$= 2\,HCl + C_6H_5 - \underset{\displaystyle OH}{C} = CH - CH = \underset{\displaystyle OH}{C} - CH_3$$

welcher ungesättigte Glycol unter Wasserabspaltung das Furfuranderivat liefert.

Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Doppelketon kann folgendermassen dargestellt werden:

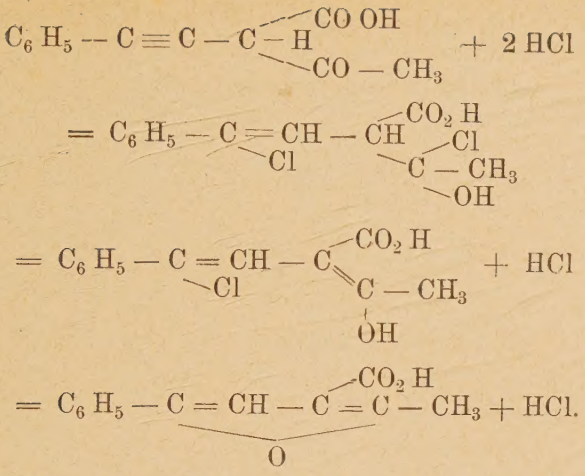
$$C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3 + 2\,(C_2H_3O)_2O$$

$$= C_6H_5\,\overset{\displaystyle O - CO - CH_3}{\underset{\displaystyle O - CO - CH_3}{C}} - CH_2 - CH_2 - \overset{\displaystyle O - CO - CH_3}{\underset{\displaystyle O - CO - CH_3}{C}} - CH_3 = 2\,CH_3 - CO_2H$$

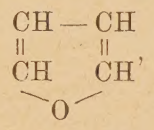
$$+ C_6H_5\,\underset{\displaystyle O - CO - CH_3}{C} = CH - CH = \underset{\displaystyle O - CO - CH_3}{C} - CH_3$$

$$= C_6H_5 - \underbrace{C = CH - CH = C}_{O} - CH_3 + \left.\begin{matrix} CH_3 - CO \\ CH_3 - CO \end{matrix}\right\rangle O.$$

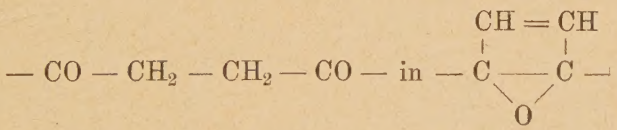
Wenn man der Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure die früher erwähnte Formel gibt, so lässt sich die Bildung der Phenylmethylfurfurancarbonsäure aus derselben bei Behandlung mit Salzsäure unter folgender Annahme erklären:



Die Bildung von Furfuranderivaten aus dem Acetophenonaceton und dessen Carbonsäure spricht zwar auch für die Richtigkeit der *Baeyer*'schen Furfuranformel



aber sie ist nicht beweisend, da eine Umlagerung des Atomcomplexes



nicht undenkbar ist.

Da es ferner bei der geringen Kenntniss und der geringen Anzahl der bis jetzt dargestellten Furfuranverbindungen nicht gelungen ist, das Phenylmethylfurfuran in ein schon bekanntes Derivat überzuführen, so kann aus dieser neuen Bildungsweise nicht mit voller Sicherheit ein Schluss auf die Constitution des Furfurans gezogen werden.